

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-233615

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

C01G 23/04

(21)Application number : 2000-043325

(71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE &
TECHNOLOGY METI
SHU GOCHIN
HONMA ITARU

(22)Date of filing : 21.02.2000

(72)Inventor : SHU GOCHIN
HONMA ITARU
KUWABARA MAKOTO
YUN HISUKU

(54) MESO-POROUS TiO₂ THIN MEMBRANE HAVING THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a meso-porous TiO₂ thin membrane having a three-dimensional structure, and a method for producing the same.

SOLUTION: This meso-porous TiO₂ thin membrane having regularly aligned three-dimensional structure formed by the removal of a block copolymer is obtained by dropping a sol solution consisting of tetraalkoxytitanium, the block copolymer of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide, a stabilizer and a solvent on a base substrate, rotating the base substrate at a high speed for forming an organic/inorganic composite TiO₂ thin membrane having a regularly aligned three-dimensional structure and formed on the base substrate by vaporizing the solvent and gelling, and then sintering at a high temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3530896

[Date of registration] 12.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-233615

(P 2 0 0 1 - 2 3 3 6 1 5 A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int. Cl. ⁷

C01G 23/04

識別記号

F I

C01G 23/04

テマコード (参考)

C 4G047

審査請求 有 請求項の数11 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-43325 (P 2000-43325)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(71) 出願人 599009477

周 豪慎

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

(71) 出願人 598134215

本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技

術院電子技術総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元構造を有するメソポーラスTiO₂薄膜及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 三次元構造を有するメソポーラスTiO₂薄膜及びその製造法を提供する。

【解決手段】 テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤からなるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合TiO₂薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、ブロックコポリマーが除去されることにより形成される規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラスTiO₂薄膜を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤からなるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合 TiO_2 薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、ブロックコポリマーが除去されることにより形成される規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜。

【請求項2】 三次元の六方（ヘキサゴナル）或は立方（キュービック）型構造を有する請求項1記載のメソポーラス TiO_2 薄膜。

【請求項3】 ポーラス構造のフレームワークの中にアナタゼ及び又はルチルの TiO_2 微結晶を有する請求項1記載のメソポーラス TiO_2 薄膜。

【請求項4】 テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤とからなるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合 TiO_2 薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

【請求項5】 ゾル溶液にHClでpHを調整しながら加水分解を行い、ゾル溶液を調整する請求項4記載の規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

【請求項6】 エチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーとして $\{(EO)_n(PO)_m(EO)_n$ ここで n は15~200、 m は20~200の整数である $\}$ を用いる請求項4記載のメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

【請求項7】 安定化剤としてアセチルアセトンを用いる三次元構造を有する請求項4記載のメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

【請求項8】 基板上に請求項1~3のいずれかひとつに記載のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いたエネルギー変換素子。

【請求項9】 基板上に請求項1~3のいずれかひとつに記載のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いた光触媒。

【請求項10】 基板上に請求項1~3のいずれかひとつに記載のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いた浄化材料。

【請求項11】 基板が石英、ガラス、シリコン、金属、透明な金属酸化物の何れかである請求項8~請求項10記載のいずれか一つに記載されたエネルギー変換素子、光触媒又は浄化材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜、及びその製造方、さらにはそれを用いたエネルギー変換素子、光触媒材料、有害ガスを吸着し、光で分解する浄化材料に関する。

【0002】

【従来の方法】 酸化チタン TiO_2 においては、バンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、励起されて電子と正孔を発生し、表面に吸着している物質が電子授受により酸化分離される。これを利用した光触媒技術或は浄化技術の研究が盛んに行われている。環境の改善を目的として、自動車による排気ガス、工場からの汚水や有毒ガス、家庭内においてタバコの煙りや壁に付着する臭いなどの浄化要求は日増し大きくなっている。この目的のために TiO_2 薄膜を形成させる方法が沢山提案されているが、実用的な材料となりうる TiO_2 薄膜は比表面積が大きく、且つ微結晶が含まれているメソポーラス TiO_2 薄膜が要求されている。 TiO_2 微粒子を利用した多孔質の場合には、ポーラス細孔のサイズと構造の整列が制御されていない。表面活性剤を鋳型としてMCM41（ヘキサゴナル）とMCM48（キュービック）のメソポーラスシリカ（ SiO_2 ）薄膜の合成が成功されているから、同じの方法を用いて三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の合成が目ざされているが、成功されている例がほとんどない。その代わりに、メソポーラスシリカ（ SiO_2 ）材料の細孔の内側表面にチタンで修飾したチタンシリケート材料が研究されているが、微結晶の TiO_2 ができないので、光触媒の活性が低いので、実用段階に入れない。最近、表面活性剤の代わりにブロックコポリマーが鋳型としてヘキサゴナルとキュービック構造を持つメソポーラスシリカ（ SiO_2 ）粉末と薄膜の合成を成功させた。また、ブロックコポリマーが鋳型として、塩化チタンからヘキサゴナル構造を持つ TiO_2 粉末の合成も成功したが、三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜はまだ成功していない。

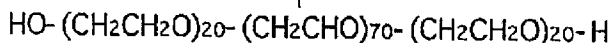
【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明で解決しようとする課題は、（1）高い比表面積を有する三次元構造を持つメソポーラス TiO_2 薄膜を製造すること、（2）ポーラス構造のフレームワークの中にアナタゼ及び又はルチルの TiO_2 微結晶を有すること（3）その製造プロセスを簡単化すること、（4）その材料を用いてエネルギー変換素子、光触媒、浄化材料の作製を図ることである。材料の形態は薄膜であることが望ましい。また、その膜を担持する基板の素材についても、多種多様な素材に適用できることが望ましい。

【0004】

【課題を解決するための手段】 テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤から

なるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合 TiO_2 薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、ブロックコポリマーが除去されることにより形成される規則正しく整列した三次元構造を有するメソポー

$$CH_3$$


で示される「エチレンオキサイド(20)ープロピレンオキサイド(70)ーエチレンオキサイド(20)」ブロックコポリマーの $P123\{(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}\}$ であるが、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの長さ(重合度)を変えることができるのは云うに及ばない。本発明で用いられる溶剤は2-プロパノール($CH_3CH_2CH_2OH$)があるが、エタノール、 n -プロパノール、ブタノール等のアルコール類でも有効である。本発明で用いられるテトラアルコキシチタンとしてはテトライソプロピルチタン $Ti(OC_3H_7)_4$ 、テトラエトキシチタン $Ti(OC_2H_5)_4$ 、テトラ n -ブチルオキシチタン $Ti(O n-C_4H_9)_4$ 、テトライソブチルオキシチタン $Ti(O i-C_4H_9)_4$ 、等がある。本発明で用いられる安定剤としては、アセチルアセトン $CH_3COCH_2COCH_3$ 、酢酸 CH_3CH_2COOH 等がある。

【0006】以下に具体的な作製方法を示す。はじめに、ブロックコポリマーの $P123\{(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}\}$ を2-プロパノールに溶解させ、安定化剤としてアセチルアセトンを加えたテトライソプロピルチタンと混合して得られた前駆体溶液を2時間攪拌した後、HClでpHを行い、0~7、望ましくは1~2の範囲を1.21まで調整しながら加水分解を行った。さらに各時間で攪拌した後、スピニングコートで膜を作製してから60℃で数日間熱処理をし、高温(400℃~600℃の範囲)で焼結することにより、 TiO_2 薄膜中に複合な構造をしているブロックコポリマーの $P123\{(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}\}$ が除去され、目的の三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜を得た。基板の素材は、石英、ガラス、シリコン、金等の金属等であり、また、酸化スズ、酸化インジウム等の透明金属酸化物も基板として使用できる。また、焼結後に三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜が、どのような因子で、六方(ヘキサゴナル)或は立方(キュービック)型構造となるかについては十分に解明されていないが、結晶を分析すると六方(ヘキサゴナル)或は立方(キュービック)型構造となることが確認されている。さらに、いずれの三次元構造であっても、ポーラス構造のフレームワークの中にある TiO_2 はアナタゼ型及び又はルチル型 TiO_2 微結晶であることが確認されている。

【0007】

【実施の形態】本発明の実施の形態は以下の通りである。

ラス TiO_2 薄膜を得た。得られた薄膜はエネルギー変換素子、光触媒、浄化材料の作製に用いることができる。

【0005】本発明において用いられるエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーは、一般式

【化1】

(1) テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤からなるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合 TiO_2 薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、ブロックコポリマーが除去されることにより形成される規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜。

(2) 三次元の六方(ヘキサゴナル)或は立方(キュービック)型構造を有する上記1記載のメソポーラス TiO_2 薄膜。

(3) ポーラス構造のフレームワークの中にアナタゼの TiO_2 微結晶を有する上記1記載のメソポーラス TiO_2 薄膜。

(4) テトラアルコキシチタンとエチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーと安定化剤と溶剤とからなるゾル溶液を基板の上に滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した規則正しく整列した三次元構造を有する有機無機複合 TiO_2 薄膜を作成し、次いで高温で焼結することにより、規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

(5) ゾル溶液にHClでpHを調整しながら加水分解を行い、ゾル溶液を調整する上記4記載の規則正しく整列した三次元構造を有する上記4記載のメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

(6) エチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイドブロックコポリマーとして $\{(EO)_n(PO)_m(EO)_n\}$ ここで n は15~200、 m は20~200の整数である}を用いる上記4記載のメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

(7) 安定化剤としてアセチルアセトンを用いる三次元構造を有する上記4記載のメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法。

(8) 基板上に上記1~3のいずれかひとつに記載のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いたエネルギー変換素子。

(9) 基板上に上記1~3のいずれかひとつに記載のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いた光触媒。

(10) 基板上に上記1~3のいずれかひとつに記載

のメソポーラス TiO_2 薄膜を用いた浄化材料。

(11) 基板が石英、ガラス、シリコン、金属、透明な金属酸化物の何れかである上記8～上記10記載のいずれか一つに記載されたエネルギー変換素子、光触媒又は浄化材料。

【0008】

【実施例】三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の作製

アセチルアセトンを加えたテトライソプロピルチタンとブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ とからなり、ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ がナノレベルで TiO_2 薄膜中に構造を複合化している三次元構造を有する TiO_2 薄膜の作製手順は図1に示す手順で行った。はじめに、ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ を2-プロパノールに溶解させ、安定化剤としてアセチルアセトンを加えたテトライソプロピルチタンと混合して得られた前駆体溶液を2時間攪拌した後、 HCl で pH を1.21まで調整しながら加水分解を行って、ゾル溶液になった、ゾル溶液の各化学物質の成分 mol 比はテトライソプロピルチタン： P123 ブロックコポリマー： $\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ ：アセチルアセトン：水：2-プロパノール＝1：0.017：0.5：1：35.47である。さらに数十時間で攪拌した後、スピニング法により基板上に膜を作製し、ゾル溶液を基板上に適量滴下し、その基板を高速回転した。このとき、石英基板上に H 会合膜が形成された。60℃で数日間熱処理をし、450℃で焼結することにより、 TiO_2 薄膜中に複合な構造をしているブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ が除去され、目的の規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜を得た。膜のキャラクタリゼーションはX線回折と透過電子顕微鏡により行った。

【0009】

【膜の構造の制御因子と性質】スピニング法による膜作製におけるゾル溶液からメソポーラス TiO_2 薄膜形成に至る過程には、主に(1)有機溶媒2-プロパノールの蒸発、(2)ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{10}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{10}\}$ 分子の凝集、(3)テトライソプロピルチタンの縮重合反応の3反応が競合すると考えられる。これらの優劣はゾル溶液の濃度、温度、 pH に依存し、最終的に生じる三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の中の細孔の構造と膜の質が異なると考えられる。焼結する前(図2)と後(図3)のX線回折はメソポーラス TiO_2 薄膜の三次元構造は立方(キュービク)であることを示唆している。また、透過電子顕微鏡の写真(図4)は三次元の構造を示している。その部分の電子線のX線回折(図5)はアナタゼの TiO_2 微結晶の(101)、(200)、(211)と(301)とルチルの(200)と(311)からの回折パターンが出ている。ポーラス構造のフレームワークの中にアナタゼの TiO_2 微結晶を有することを確認した。

【0010】

【発明の効果】これまで、 TiO_2 薄膜を形成させる方法が沢山提案されているが、実用的な材料となりうる TiO_2 薄膜は比表面積が大きいメソポーラス TiO_2 薄膜が要求されているが、実際には三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜はまだ成功していない、また TiO_2 微粒子を利用した多孔質の場合には、ポーラス細孔のサイズと構造が制御されていない。我々の発明した三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の製造方法は極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造が制御することが可能である。この特性に基づき、従来の TiO_2 薄膜の知られた用途であるエネルギー変換素子、光触媒材料、有害ガスを吸着し、光で分解する浄化材料などのエネルギー変換技術及び環境技術の開発が可能となる。

【0011】

【図面の簡単な説明】

【図1】は、 TiO_2 薄膜を製作する手順を示すプロセス図

【図2】は、 TiO_2 薄膜を焼結する前のX線回折図

【図3】は、 TiO_2 薄膜を焼結した後のX線回折図

【図4】は、 TiO_2 薄膜を焼結した後の透過電子顕微鏡の写真

【図5】は、 TiO_2 微結晶のX線回折図

【図2】

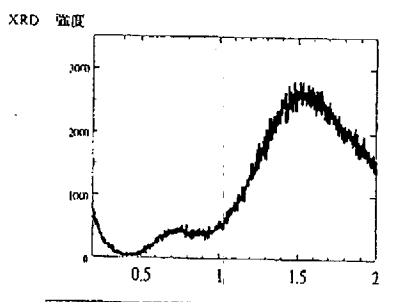


図2焼結する前のXRD回折パターン

【図3】

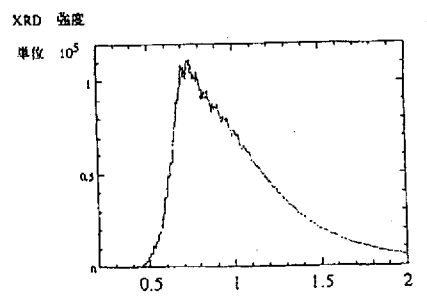
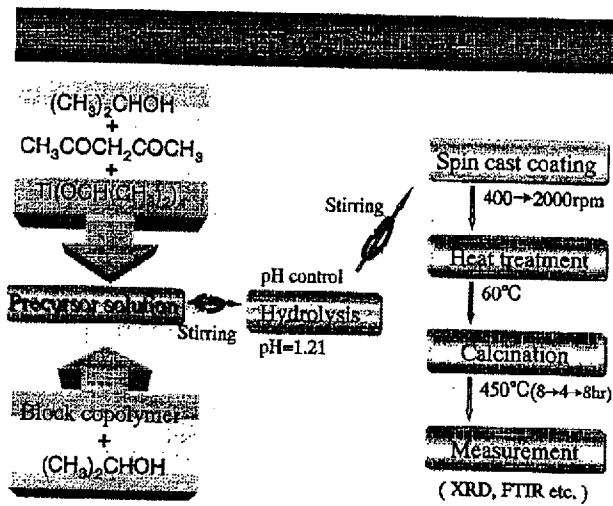
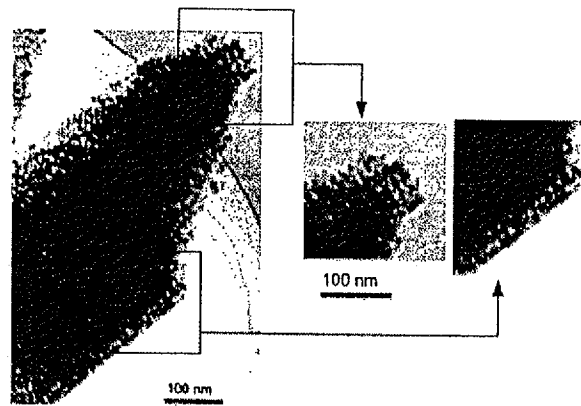


図3焼結した後のXRD回折パターン

【図1】



【図4】

図4 焼結したTiO₂メソ孔構造薄膜のTEM写真

【図5】

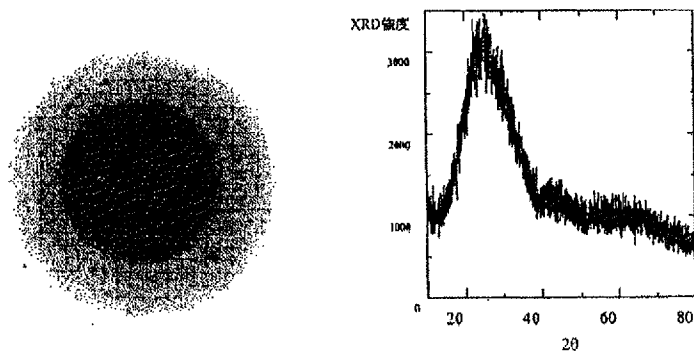


図5 (A) 焼結後の電子線回折パターン、TiO₂微結晶ができていることが確認された。アナタゼの(101)、(200)、(211)、(301)及びルチル(101)などのパターンと一致した。

図5 (B) 焼結後の広角XRD

フロントページの続き

(72)発明者 周 豪慎

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72)発明者 本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72)発明者 桑原 誠

東京都中野区上高田4丁目8号1-706

(72)発明者 ユン ヒスク

東京都新宿区上落合2-25-8 ファミリーユメゾン301室

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB06 CC03 CD02 CD07